

ペクチン質の分解と maceration の関係 (5)

小 沢 潤 二 郎

水で抽出されないペクチン質の中、細胞膜の中で纖維素と供伴してゐるものをプロトペクチンと言つてゐる。von Fellenberg⁽¹⁾, Carre⁽²⁾, Sucharipa⁽³⁾等はプロトペクチンを纖維素とペクチンが恐くエステル様に結合したものであると考えてゐる。Norman 及 Nanji 等⁽⁴⁾⁽⁵⁾によれば、プロトペクチンは鉄或は石灰等の金属イオンと緩く結合したペクチン質である。Tutin⁽⁶⁾は細胞膜の中でペクチン質が不溶性となつてゐるのは化学結合によるのではなく物理的な理由によるものであるとしてゐる。不溶性のペクチン質の中、中間層のものは一般にペクチン酸石灰であると考えられてゐる。

要するにペクチン質が植物組織中でどんな状態で不溶性となつてゐるかは未だはつきりしてゐない。現在の処柔組織の細胞膜の構造は究明し盡されてゐるとは言えないのでペクチン質の細胞膜に於る状態を明かにする事は困難であらう。ただ前記の報告は総べてペクチン質を高分子化合物として取扱つて居らず又ペクチン分子を破壊するような激しい条件で処理してゐるので、著者は maceration 及ペクチン質抽出の温和な条件に関する実験を行つた。併せて細胞膜に於るペクチン質の状態に就て二三考察を試みた。

1. 温和な maceration の条件

ペクチン溶液の還元糖の増加は認められないが maceration は起るような条件を温和な条件として選んだ。

(a) 馬鈴薯や大根の切片を pH 2.5 以下の塩酸溶液に 35°C 浸漬した場合数時間で maceration が起つた。maceration が中間層の溶解に基くとすれば馬鈴薯等の中間層はペクチン酸許りでなく、methylester となつたペクチンをも含んでゐる事が分る。

(b) 皮麻 (加熱せず生のまま剥皮したもの) を (a) と同じ条件で浸漬し、0.02M の醋酸ソーダ溶液 (pH. 6.0) に液を換え数時間 35°C に

放置した場合 maceration が起つた。皮麻の中間層は馬鈴薯と異り主としてペクチン酸から出来てゐる事が分る。Tupper-Caray⁽⁷⁾等はペクチンが中間層に於て蛋白質と結合してゐると思へばペプシンによつて maceration が起る事を理由の一つとしてゐるが (a) (b) の結果よりペプシンの作用する pH では maceration は酵素によらなくても起り單に H イオンの作用であつたかもしれない。

(c) 馬鈴薯や大根の切片を数分間水と共に煮沸する場合、又は皮麻を水と数分間煮沸した後 0.3% 蔞酸アンモン溶液に室温で浸漬した場合に maceration が起つた。又馬鈴薯、大根の切片及皮麻は 55°C で 12 時間 0.3% 蔞酸アンモン溶液中に浸漬した場合 macerate した。しかし之等の条件ではペクチン酸が熱によつて多少分解してゐると思えねばならない。

(d) 馬鈴薯切片及皮麻を 0.17N, 0.35N, 0.5N の蔞酸アンモン液に浸漬し、35°C に 12 時間放置した場合 maceration を起した。0.07N 蔞酸アンモン液では僅に macerate し、0.043N 蔞酸アンモン液では macerate しなかつた。

同じ条件で 0.5N 弗化アンモン液では僅に macerate した。0.5N の醋酸アンモン液、蔞酸アンモン液、硫酸アンモン液、蔞酸ソーダ液、蔞酸カリ液、蔞酸カリ液では macerate しなかつた。(以上何れも塩類と同一のイオンを持つ酸又はアルカリ液で pH を 6.8 に調節し陽イオンを一定濃度となるようにした。)

Davison 等⁽⁸⁾は 0.3% 蔞酸アンモン液では室温に於て macerate しない爲蔞酸塩の生成は植物病原菌による maceration の原因ではないと述べてゐる。しかし著者の結果より 0.3% の蔞酸アンモン液では macerate しないが濃度の高い場合は室温でも macerate する事が分る。

(e) 皮麻を 35°C で pH. 2.0 の塩酸溶液に 24 時間浸漬した後 0.5% 及 5.0% の塩化石灰溶液に 24 時間放置して硬化せしめ 0.3% 蔞酸アンモ

ン液に35°Cで浸漬すれば皮麻は macerate する。又皮麻を 35°C で塩酸にて pH 2.0とした 0.5%及5.0%の塩化石灰溶液に24時間浸漬した後 0.3%蓚酸アンモン液に 35°C で放置すれば maceration を起す。塩酸のこのような特殊な作用はHイオンが methylester となつたペクチンを直ちに溶解し去り残つたペクチン酸の配列が乱される爲ではなからうか。

2. ペクチン質の抽出條件

植物組織のペクチン質は抽出剤によつて遊離のペクチン、プロトペクチン及ペクチン酸に分けられてゐる。Nanji 及 Norman の方法に従つて大根及皮麻の各種のペクチン質を定量した著者の結果を第1表に示した。

大根は卸金で卸し水道水で換水し乍ら24時間室温に放置し水を切つて 45°C で乾燥し粉碎したものを試料とした。皮麻は生のまま剥皮し水洗後室温で乾燥し 1~2mmの長さに切断したものを試料とした。試料 0.5g に抽出液 200ml を加え 85°C に24時間放置して抽出した。

第 1 表

	水 可 溶 ペクチン	0.5% 蓚 酸液可溶 ペクチン	0.5 蓚酸ア ンモン液可 溶ペクチン	全ペクチン
大根	% 14.00	% 12.34	% 13.78	% 40.12
皮麻	0.35	1.91	9.62	11.88

〔備考〕 乾物に対するペクチン酸石灰の%を示した。

0.5% 蓚酸アンモン液で1回抽出した後更に同じ條件で抽出すれば大根1.84%皮麻0.52%のペクチン酸石灰を得た。

同じ試料を 35°C で抽出してペクチン質を定量した結果は第2表に示す通りである。

試料 2.0g に蒸留水 300ml を加え時々振盪し乍ら48時間放置し遠心分離して抽出液と残渣に分つた。残渣を更に水で抽出し(計3回)続いて 0.02N 塩酸溶液(3回)及 0.02M 醋酸曹達溶液(3回)で抽出した。最後に0.5%蓚酸アンモン溶液で 200ml 85°C に於て1回抽出した。同一抽出剤による抽出液は合一してペクチン質を定量した。

Carré 等によれば ペクチン質は抽出時にあまり分解する事なく、加熱するのは單に抽出の速度を速める爲である。プロトペクチンは酸によつて纖維素との結合が分解する爲に抽出され

第 2 表

	水 可 溶 ペクチン	pH2.0塩 酸液可溶 ペクチン	0.02M醋酸 ソーダ液可 溶ペクチン	0.5% 蓚酸ア ンモン液可溶 ペクチン
大根	% 3.00	% 6.23	% 28.23	% 10.58
皮麻	0.14	0.98	9.07	4.26

る。第1表及第2表に示した結果では水及酸によつて抽出されるペクチン質の量は 85°C の方が35°C よりもずつと多い。Carré 等の考方に従えば 85°C の方が抽出速度の大きい事と、纖維素との結合が速く分解する事が主な原因である。しかしペクチン質は 85°C に於て分解し重合度が低下する爲に溶解性の少い即ちメトキシル基の含有量少く灰分の多いペクチン質でも水や酸に溶解するようになる事も原因の一に数えねばならない。従つて Nanji 等のペクチン質の分類は細胞膜に於る各種のペクチン質の分布の状態を嚴密に示すものとは考えられない。大根粉末を 35°C で水及塩酸で抽出し続いて醋酸ソーダを加えた場合著しい見掛上の容積の増加を示した。

第2表の結果より植物組織のペクチン質は 85°C でなくても 35°C に於て塩酸及醋酸ソーダを連用すれば相当多くの量が抽出される事が分る。35°C に於て稀薄塩酸溶液及蓚酸アンモン液等でどの程度まで抽出する事が出来るかをみる爲次のような実験を行つた。第3表はその結果である。

No. 1 試料 2.0g を pH 2.0 の塩酸溶液 1200 ml にて時々振盪し乍ら 48 時間宛 2 回抽出し続いて 0.5% 蓚酸アンモン液 800ml にて 48 時間宛 2 回 35°C に於て抽出する。更に塩酸及蓚酸アンモン液で同一條件で 2 回宛抽出を繰返す。残つたペクチン質を 0.5% 蓚酸アンモン液 200ml 24 時間 85°C で抽出しペクチン酸石灰を定量した。

No. 2 試料 1.0g を 1.25% 蓚酸アンモン液 800ml で 48 時間宛 4 回抽出し残つたペクチン質を常法によつて定量した。

No. 3 試料 1.0g を第2表の場合と同様にし水及塩酸で抽出した後 0.5% 塩化石灰溶液 400 ml に 35°C で 1 晝夜浸漬し、冷水で簡単に洗い 400ml の 0.2M 醋酸ソーダ液で 3 回抽出し次に 0.5% 蓚酸アンモン 400ml で 1 回抽出し最

後に0.5% 蔞酸アンモン液 400ml で85°C で1回抽出した。各抽出液に就てペクチン酸石灰を定量した。

第 3 表

	抽 出 液	大根	皮麻
No. 1	(塩酸及蔞酸アンモン前処理)	% 7.06	% 2.12
No. 2	(蔞酸 アンモン 前 処 理)	11.68	—
No. 3	0.02M 醋 酸 ソ ー ダ 液	4.22	1.21
	0.5% 蔞酸アンモン液(35°C)	29.86	9.01
	0.5% 蔞酸アンモン液(85°C)	4.15	3.00

No. 1 に於て抽出を繰返せば更に多量のペクチン質を除去する事が出来ると考えられる。即ち pH 2.0 の塩酸及0.5% 蔞酸アンモン液によつて大部分のペクチン質を室温に於て抽出する事が出来てのではないかと思う。No. 2 の結果に於てmacerationの条件より想像される通り相当多量のペクチン質が1.25%の蔞酸アンモン液によつて抽出される事が分る。No. 3 の結果は一度塩酸で処理したものは後から塩化石灰溶液で硬化せしめても塩化石灰溶液で処理しないものと同様にペクチン質を抽出する事が出来る事を示してゐる。この場合醋酸ソーダ液では十分でなく見掛上の膨潤も著しくないが蔞酸アンモン液を加えると急激に膨潤してペクチン質が抽出される。macerationの場合にも同様の傾向が見られた。

3. ペクチン質定量法に於る加熱の影響

ペクチン質の微酸性溶液を加熱する場合ペクチン質の分子は分解を起す事を前報に於て述べた。其故ペクチン質定量法に於て抽出時の加熱の影響に於て吟味してみなければならぬ。試料 0.5g を Norman 及 Nanji の方法に従つて0.5% 蔞酸アンモン液 200ml にて24時間85°C で抽出しペクチン酸石灰を定量した場合と、pH 2.0 の塩酸 300ml で48時間 35°C で抽出し続いて0.5% 蔞酸アンモン液 200ml で48時間 35°C で抽出し最後に0.5% 蔞酸アンモン液 200ml で24時間 85°C で抽出し抽出液を合一してペクチン酸石灰を定量した場合とを比較した結果を第4表に示した。

第 4 表

抽 出 液	大 根	皮 麻
0.5% 蔞酸アンモン液(85°C)	% 40.12	% 11.88
pH 2.0 塩 酸 液 (35°C) ↓ 0.5 蔞酸アンモン液 (35°C) ↓ 0.5% 蔞酸アンモン液(85°C)	46.63	14.56

85°C で一回抽出した場合は予め 35°C で抽出し、残つたペクチン質を 85°C で抽出した場合に較べて大根では 14.0 % 皮麻では 18.4 % 少い値を示してゐる。又植物組織の中のペクチン質は後者の値より多い筈である。従つて普通の Norman 及 Nanji の方法による ペクチン質の定量法は植物組織中の実際のペクチン質量より少い値を示す。

4. 考 察

植物組織の中ペクチン質が不溶性となつてゐる原因として次の場合が考えられる。

- ペクチン質が纖維素へミセルローズ等と glycoside 或は ester 結合をしてゐる場合
- ペクチン質纖維素へミセルローズ等が石灰鉄等によつて互にイオン結合をしてゐる場合。(COO—Ca—OOC)

c) ペクチン質が jelly のようなものを形成してゐるか、ペクチン質と纖維素へミセルローズ等との間に分子凝集力が働いてゐる場合
植物組織は 0.3 % の蔞酸アンモン溶液では室温に於て macerate しない。調製したペクチン酸石灰は 0.3 % 蔞酸アンモン溶液或は其他の水溶液 (pH 6.8) に溶解する。植物組織のペクチン質とペクチン酸石灰とのこのような溶解性の相違はどんな理由によるのであろうか。maceration の機構を研究して行く上にこの点が一番問題であると著者は考へてゐる。I. d. の実験から蔞酸 アンモン溶液による maceration (35°C) は濃度の低い時には起らず高い時にのみ起る事が分る。ペクチン質が纖維素へミセルローズ等と glycoside 或は ester 結合してゐると考へた場合、これ等の結合が蔞酸アンモン溶液の濃度の低い時に分解せず、濃度の高い時に分解すると言う事はおかしい。即ち、

glycoside 或は ester 結合が 35°C に於て濃度の高い蓚酸アンモン溶液によつて分解する事はあり得ない。従つて Carré 等の考えとは異り、全部或は大部分のペクチン質は植物組織の中で glycoside 或は ester 結合をしてゐないと考えねばならない。pH 2.0 の塩酸溶液では glycoside 或は ester 結合が分解するかもしれない。しかし前報⁽⁹⁾で述べたように一部石灰塩としたペクチン溶液が pH 2.5 附近より急激に粘度の下降を示す事等から、pH 2.0 の HCl で maceration 或はペクチン質の抽出が行われるのは glycoside 或は ester 結合の分解に基くのではないと考えた方がよくはないかと思う。

濃度の高い蓚酸アンモン溶液で抽出されるペクチン質は恐く (b) のように Ca, Fe 等によつてイオン結合をしてゐるものであろう。しかし調製したペクチン酸石灰が容易に 0.3% 蓚酸アンモン溶液或は其他の水溶液 (pH 6.8) によつて溶解する事から (c) のような分子間の凝集力に就ても同時に考慮しなければならない。しかし植物組織からのペクチン質の溶解性が抽出剤によつて著しく異なる点から Tutin 等のようにペクチン質の全部が機械的な理由のみによつて不溶性になつてゐるとは考えられない。

ペクチン質は酸性コロイドである。⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ ペクチン質のコロイド粒子に於て電氣的二重層の拡散層に Ca イオンがある場合或は Ca によつて纖維素等とイオン結合をしてゐる場合 H イオンは界面活性であり Ca イオンと容易に置換する事が出来る。NH₄, K, Na イオンでは置換は相当困難である。蓚酸アンモン或は弗化アンモン

溶液の場合は陰イオンと Ca イオンとの溶解積が小さい爲 Ca イオンの離脱が容易でその爲に maceration が起ると想像する事が出来る。植物組織から石灰鉄は pH 2.0 の塩酸によつて溶解する。試料 0.5g を蒸留水 400ml 中に 35°C 48 時間放置し続いて pH 2.0 の塩酸溶液或は 0.02M., 0.1M. の醋酸ソーダ溶液 (pH 6.0) に 2 回 48 時間宛浸漬すれば残渣の CaO Fe₂O₃ は第 5 表に示すように減少する。

5. 要 約

- 1) ペクチン質を含んだ植物柔組織は pH 2.0 附近の塩酸溶液によつて 35°C で macerate するか、塩酸処理に続いて中性のソーダ或はアンモン塩の水溶液に 35°C で浸漬すれば macerate する。
- 2) 濃度の低い蓚酸アンモン溶液では 35°C に於て macerate しないが、濃度の高い時は macerate した。
- 3) ペクチン質の抽出条件に於ても maceration の場合と同じ傾向が認められた。
- 4) 85°C で抽出してペクチン質を定量すればペクチン質の分解を伴ひ実際より少い値を示す
- 5) 大部分のペクチン質は植物組織の中でペクチン質相互間又は纖維素ヘミセルローズ等との間で Ca Fe 等によつてイオン結合をしてゐるものと考えられる。

終に懇切な御指導並に御校閲を賜つた片桐先生に深謝する。尙本研究は文部省科学研究費によつた。茲に感謝の意を表する。

文 献

- 1) T. von Fellenberg, Biochem. Z. 85 (1918) 118
- 2) M. H. Carré, Biochem. J. 19 (1925) 257
- 3) R. Sucharipa, J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 145
- 4) D. R. Nanji, F. J. Paton, and A. R. Link, J. Soc. Chem. Ind. 44 (1925) 253T
- 5) A. G. Norman and D. R. Nanji, Biochem. J. 22 (1928) 596
- 6) F. Tutin, Biochem. J. 17 (1923) 510
- 7) M. R. Tupper-Carey and J. H. Priestley, Proc. Roy. Soc. B 95 (1923) 109
- 8) F. R. Davison and J. J. Willaman, Bot. Gaz. 83 (1927) 329
- 9) 小澤、武田、農學研究, 39 (1950) 9
- 10) 金丸競、纖維素工業, 4 (1928) 259
- 11) 金丸競、纖維素工業 7 (1931) 3, 15, 21

第 5 表

試 料	抽 出 液	CaO	Fe ₂ O ₃
大 根	pH 2.0 塩 酸 液	% 0.118	% 0.0114
	0.02M 醋酸ソーダ液	1.421	—
	0.1M 醋酸ソーダ液	0.746	0.0284
	對 照	2.369	0.0284
皮 麻	pH 2.0 塩 酸 液	0.196	0.0042
	0.02M 醋酸ソーダ液	2.134	—
	0.1M 醋酸ソーダ液	1.523	0.0156
	對 照	2.953	0.0162